

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04299338
PUBLICATION DATE : 22-10-92

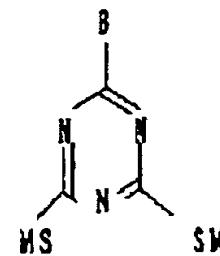
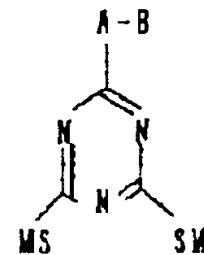
APPLICATION DATE : 28-03-91
APPLICATION NUMBER : 03089898

APPLICANT : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD;

INVENTOR : SUMI SEIICHI;

INT.CL. : G03C 5/305

TITLE : DEVELOPER FOR SILVER HALIDE
PHOTOGRAPHIC SENSITIVE
MATERIAL



ABSTRACT : PURPOSE: To provide the developer for silver halide photographic sensitive materials which prevents the liquid contamination by silver sludge and does not lower a fixing speed by incorporating specific compds. and org. disulfide into this developer.

CONSTITUTION: At least one of the compds. expressed by formula I or formula II and at least one of the org. disulfide compds. are incorporated into the developer for silver halide photographic sensitive materials. In the formulas I and II, M denotes a hydrogen atom, alkaline metal atom or NH; A denotes an org. bivalent group; B denotes $-SO_3M'$, $-COOM'$, $-SO_2NHR_1$, $-CONHR_1$ or $-OH$; M' denotes a hydrogen atom, alkaline metal atom or NH₄; R₁ denotes a hydrogen atom or 1 to 3C alkyl group. Then, the liquid contamination by the silver sludge and the staining of the rollers and belts of a developing machine are prevented. Photographic images which are free from silver stains and yellow fogging, etc., and have excellent quality are obtd.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-299338

(43)公開日 平成4年(1992)10月22日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 3 C 5/305

識別記号
G 0 3 C 5/305

序内整理番号
8910-2H

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平3-89898

(22)出願日

平成3年(1991)3月28日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 寺島 栄一

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 角 誠一

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

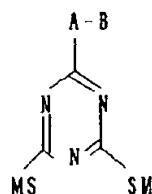
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用現像液

(57)【要約】

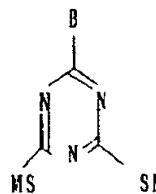
【目的】銀スラッジによる液汚れを防止し、定着速度を
遅らせることのないハロゲン化銀写真感光材料用現像液
を提供する。

* 【構成】化1で表わされる化合物及びジスルフィド化合
物をそれぞれ少なくとも一つ含有するハロゲン化銀写真
感光材料用現像液。

【化1】



又は



Aは二価基、Bは- SO_3^- 、- COO^- 、- OH 、- SO_2^- 、 NHR_1 、または- CONHR_1 を表わし、 R_1 は

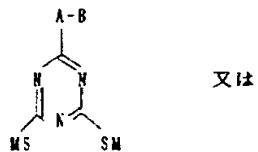
H、C1~3のアルキル基を表す。

I

2

【特許請求の範囲】

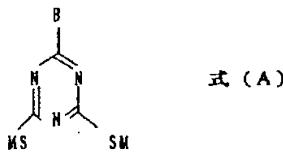
【請求項1】 下記の化1で表わされる化合物を少なくとも一つおよび有機のジスルフィド化合物を少なくとも*



又は

*一つ含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用現像液。

【化1】



式(A)

式中Mは水素原子、アルカリ金属原子、又はNH₄⁺を表わし、Aは有機の2価基を表わし、Bは-SO₃⁻、M⁺、-COOM⁻、-SO₂NHR₁、-CONHR₁又は-OHを表わし、M⁺は水素原子、アルカリ金属原子又はNH₄⁺を表わし、R₁は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられる現像液中には現像液の保存安定性を高める目的で亜硫酸塩を含むことは周知である。また場合によっては、例えば銀塩拡散転写用現像液や一浴現像定着液のようにチオ硫酸塩のようなハロゲン化銀に対して溶解作用の強い化合物を含む現像液も用いられる。

【0003】 これら亜硫酸塩やチオ硫酸塩のようなハロゲン化銀に対して溶解作用を有する化合物を含む現像液で感光材料を処理すると多量の銀錯体は容易に還元されて銀スラッジとなって蓄積される。特に自動現像液を用いて継続的に感光材料を処理する場合には、銀スラッジが浮遊するだけでなく、ローラやベルト等に付着し、感光材料にローラ筋上の銀ステインと称する光の反射により黄色あるいは褐色を呈する析出銀による汚れが発生する。銀スラッジや液汚れの防止剤として、2-メルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール類(英國特許第940169号明細書)2-メルカブト-1, 3, 4-オキサジアゾール類あるいは1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール(米国特許第3, 173, 789号明細書)、D, L-6, 8-ジチオクタン酸(米国特許第3, 318, 701号明細書)、o-メルカブト安息香酸(英國特許第1144481号明細書)、脂肪族メルカブトカルボン酸(米国特許第3, 628, 955号明細書)、L-チアゾリジン-4-カルボン酸(J. Photogr. Sci., 13, 233 (1965))、ジスルフィド化合物(特開昭52-36029号明細書)、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンゾミダゾールチオール(Photogr. Sci. Eng., 20, 220 (1976))、アセチレングリコ

10 ール類(特開昭55-95947号明細書)、2-メルカブトベンゾチアゾール-5-スルホン酸(特開昭56-72441号明細書)等が知られている。

【0004】 しかしながら、これらの化合物は、ハロゲン化銀に対して溶解作用を有する現像液、特に高濃度の亜硫酸塩(例えば0.2モル/1以上)を含む現像液においてスラッジ防止剤として使用した場合、空気酸化によりスラッジ防止効果を失ったり、スラッジ防止効果が弱く多量の使用が必要であったり、減感や軟調化、現像抑制などの写真特性に悪影響を与えること、その他高価であったり、不快臭を有していたりして、充分満足できるものとは言い難いという問題があった。

【0005】 これらの問題点を解決するために特願平1-83106号明細書等に、2, 4-ジメルカブト-6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物を用いて、従来よりも格段に優れたスラッジ防止性能の向上が図れる方法が提案された。しかしながら、2個以上のメルカブト基を有する有機化合物を含有する現像液で通常の現像処理を行うと定着速度が遅くなるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、ハロゲン化銀に対して溶解作用を有する現像液、特に高濃度の亜硫酸塩を含む安定な現像液により自動現像機を用いて感光材料を処理するときに、銀スラッジによる液汚れや現像機のローラやベルトの汚れを防ぎ、定着速度を遅らせることなく、銀ステイン、黄カブリなどのない仕上がり品質の優れた写真画像を得ることができる現像液を提供することにある。

【0007】 更に本発明の別の目的は、前述した問題がなく銀スラッジの発生を防止した現像液でハロゲン化銀40 黒白写真感光材料を処理する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料用現像液に、下記化2で表わされる化合物の少なくとも一つ及び有機のジスルフィド化合物の少なくとも一つを含有することによって達成された。

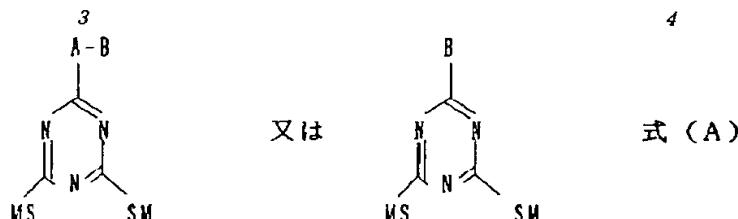
【0009】

【化2】

(3)

特開平4-299338

4



【0010】式中Mは水素原子、アルカリ金属原子又は

NH₂を表わし、Aは有機の2価基を表わし、Bは-SO₂M⁺、-COOM⁺、-SO₂NHR₁、-CONH₁R₁又は-OHを表わし、M⁺は水素原子、アルカリ金属原子又はNH₃⁺を表わし、R₁は水素原子又は炭素*

*数1~3のアルキル基を表わす。

【0011】前記の化2で表される化合物の具体例を表

10 1に示す。但しA及びBのみを示している。

【0012】

【表1】

化合物No	-A	-B
I-1	-NH-CH ₂ -CH ₂ -	-SO ₂ H
I-2		-SO ₂ H
I-3	-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -	-COOH
I-4		-COOH
I-5	-NH-(CH(OH)) ₄ -CH ₂ -	-OH
I-6	-NHCO-CH ₂ -CH ₂ -	-COOH
I-7		-COOH
I-8	—	-COOH
I-9	-CH ₂ -	-SO ₂ Na
I-10	-CH ₂ -	-SO ₂ NHCH ₃
I-11	-CH ₂ -CH ₂ -	-CONHCH ₃
I-12	-CH ₂ -CH ₂ -	-OH

【0013】これらの化合物は公知であり、例えば特開昭58-105231号、同59-9661号明細書などを参考にすることができる。

【0014】本発明に用いられる有機のジスルフィド化

合物の代表例を表2に示す。

【0015】

【表2】

II-1	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)SS(=O)(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O</chem>
II-2	<chem>OC(=O)CSC(=O)O</chem>
II-3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HOOCSS}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
II-4	<chem>OC(=O)C(CH2)2SSC(=O)O</chem>
II-5	<chem>c1ccncc1SSc2ccncc2</chem>
II-6	$\begin{array}{c} \text{OC(=O)NH}_2 \quad \text{OC(=O)NH}_2 \\ \quad \\ \text{OC(=O)NH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{OC(=O)NH}_2 \end{array}$
II-7	4, 4'-ジチオンジモルホリン
II-8	<chem>NC(=O)CH2SSC(=O)NH</chem>
II-9	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$

【0016】化2で表わされる化合物の添加量は現像液11当り約0.005～約5g、好ましくは約0.01～約2gの範囲が適当である。また有機のジスルフィド化合物の添加量は、化2の化合物に対して約1/10～約2(重量比)の組み合わせが好ましい。

【0017】本発明の現像処理は、通常の黑白写真用現像主薬例えばハイドロキノン、アルキルハイドロキノン(例えばt-ブチルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン)、カテコール、ピラゾール、クロロハイドロキノン、ジクロロハイドロキノン、アルコキシハイドロキノン(例えばメトキシ又はエトキシハイドロキノン)、アミノフェノール現像主薬(例えばN-メチル-p-アミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、アスコルビン酸現像主薬、N-メチル-p-アミノフェノールサルフェート、ピラゾロン類(例えば4-アミノピラゾロン)、3-ピラゾリドン現像主薬(例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1, 5-ジフェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-3-ピラゾ

リドン、1-フェニル-2-アセチル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-ヒドロキシフェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-ピラゾリドン、3-アセトキシ-1-フェニル-3-ピラゾリドン)等を単独もしくは組合せて含有したアルカリ水溶液であることが好ましい。

【0018】特にハイドロキノンと3-ピラゾリドン類あるいはハイドロキノンとアミノフェノール類との組合せが高温迅速な処理には有用である。但し、現像主薬を実質的に含有しない、所謂アクチベータタイプの現像液であってもよい。

【0019】本発明に用いられる化2で表される化合物及び有機のジスルフィド化合物を含有した現像液は、多くの亜硫酸イオンを含有しているときに、スラッジ防止効果を特に顯著に發揮する。このとき具体的には、現像液11当り0.1モル以上、好ましくは0.2モルから1.0モルの亜硫酸イオンを含有している。亜硫酸イオンを与える亜硫酸塩としては、具体的には亜硫酸塩ナトリウム、亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸カリウムなどのアルカリ金属の亜硫酸塩を用いることができる。

【0020】現像液中に発生する銀スラッジは、特に現

像液中のローラーやベルトに沈着しやすく、しかもローラーやベルトに付着した銀スラッジは感光材料を汚染しやすい。したがって本発明は自動現像機で処理する場合特に有用に用いられる。かかる自動現像機としては、例えば対向ローラー方式（例えばPAKO社 Pakor o! Super G 24-2、富士写真フィルム社 G-14 LFG-24SQ、RNなど）、千鳥ローラー方式（例えばEastman Kodak社 Kodalith Processor、M6 Processor、富士写真フィルム社 RUなど）、ベルト搬送方式（例えばLog-Etronics社 LD-241Dなど）その他（dupont社 Cronolith 241など）などがある。

【0021】現像液には、その他必要により緩衝剤（例えば、炭酸塩、硼酸、硼酸塩、アルカノールアミン）、アルカリ剤（例えば、水酸化物、炭酸塩）、溶解助剤（例えば、ポリエチレングリコール類、これらのエステル）、pH調整剤（例えば、酢酸のごとき有機酸）、増感剤（例えば、四級アンモニウム塩）、現像促進剤、界面活性剤、硬膜剤などを含有させることができる。

【0022】現像液にはさらに、カブリ防止剤（例えば、5-ニトロイソダゾール、5-ニトロ-ベンツイミダゾール、5-メチル-ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾールの如きベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾールの如きチラゾール、チアゾール或いは英國特許第1,269,268号に記載の化合物など）、キレート化剤（例えば、エチレンジアミン四酢酸、これらのアルカリ金属塩、ポリリン酸塩、ニトリロ酢酸塩）を含有させることができる。

【0023】現像液のpHは、所望の濃度とコントラストを与えるに充分な程度に選択されるが、約8～13の範囲にあることが望ましい。現像液処理温度及び時間は相互に関係し、かつ全処理時間との関係において決定され、一般的に約20～40℃で10秒～3分であるが、高温迅速処理の場合には約25～45℃の温度である。

【0024】本発明においては、現像液のかかる成分は、使用時に必要な成分が含有されておればよく、使用に際して使用液として調合する前の処理前の形態は例えば固体成分の混合物、濃厚物、溶液、エマルジョンまたは懸濁物など如何なるものでもよい。例えば、現像液の成分をいくつかの部分に分けて同一の形態又は異なった形態にされた現像液でもよく、これらを予め調合した粉状又は液状の調合液の形態であってもよい。調合液は使用に際して必要により、水に溶解又は水で希釈して使用液とができる。

【0025】他方、定着液はチオ硫酸塩、水溶性アルミニウム化合物を含む溶液であり、望ましくはpH約3.8～5.5（20℃）を有する。本発明の方法において、現像の後に停止工程を設けることもできるが、一般

にローラー搬送型の自動現像機には停止工程が省略されている。そのため現像液が定着液に待ち込まれ、定着液のpHが上昇する。そのため、定着液のpHは約3.8～5.0（20℃）に調整しておくことが望ましい。

【0026】定着剤はチオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度の点からチオ硫酸アンモニウムがとくに好ましい。定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1～5モル/1である。

【0027】定着液中で主として硬膜剤として使用する水溶性アルミニウム塩は酸性硬膜定着液の硬膜剤として知られている化合物であり、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明礬などがある。

【0028】本発明の方法によれば、現像、定着された写真材料は水洗および乾燥される。水洗は約5～50℃で10秒～3分が好ましい。乾燥は約30～180℃で行われ、約5秒～3分30秒でよい。

【0029】本発明の方法によって処理される感光材料はいかなる用途のものであっても差し支えないが、好ましくは白黒用感材すなわち、Xレイン材、マイクロ感材、アンリス用感材、写真用感材、一般アマチュア用白黒感材などに適用される。感光層のハロゲン化銀は塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀などである。また本発明に使用する感光材料はネガ型又は直接ポジ型いずれであってもよい。

【0030】本発明の方法に適用できるハロゲン化銀写真感光材料は、支持体とその上に塗布された少なくとも一つのハロゲン化銀乳剤層からなる。また、ハロゲン化銀乳剤層は支持体の片面だけでなく両面に塗布されることもできる。もちろん、必要によりパック層、アンチハレーション層、中間層、最上層（例えば、保護層）などを有することができる。ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化銀を親水性コロイド（例えば、ゼラチン、変性ゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はこれらの混合物など）に分散したものである。ハロゲン化銀乳剤は、通常当業界でよく知られた方法（例えば、シングルジェット法、ダブルジェット法、コントロールジェット法など）によって水溶性銀塩（例えば、硝酸銀）と水溶性ハロゲン塩とを水及び親水性コロイドの存在下で混合し、物理熟成及び金増感及び/又は硫黄増感などの化学熟成を経て製造される。

【0031】ハロゲン化銀乳剤には、その製造工程中又は塗布直前で、分光増感剤（例えば、シアニン色素、メロシアニン色素はその混合物）、安定剤（例えば、1-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン）、増感剤（例えば、米国特許第3,619,198号明細書に記載の化合物）、カブリ防止剤（例え

9

ば、ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンツイミダゾール、1-フェニル-5-メルカブテトラゾール)、硬膜剤(例えば、ホルマリン、グリオキザール、ムコクロル酸、2-ヒドロキシ-4、6-ジクロロ-s-トリアジン)、塗布助剤(例えば、サボニン、ソジウムラウリルサルフェート、ドデシルフェノールポリエチレンオキサイドエーテル、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロマイド)などを添加することができる。この様にして製造されたハロゲン化銀乳剤はパライタ紙、レジンコート紙、セルロースアセテートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどの支持体にディップ法、エアーナイフ法、ビード法、エクストルージョンドクター法、両面塗布法などによって塗布乾燥される。

【0032】

【実施例】次に、本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが勿論これらに限定されるものではない。

【0033】実施例1

下記の現像液(A)～(F)を調製した。いずれもpH 10.65であった。

現像液(A)

亜硫酸ナトリウム	6.7 g
ハイドロキノン	2.3 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.4 g
水酸化カリウム	1.1 g
炭酸ナトリウム(1水塩)	1.1 g
臭化カリウム	3.0 g
水を加えて	11とする。
pH	10.65

【0034】現像液(B)

現像液(A)に(I-2)を300mg添加したもの。

【0035】現像液(C)

現像液(A)に(I-3)を300mg添加したもの。

【0036】現像液(D)

現像液(A)に(I-4)と(II-4)をそれぞれ300mg添加したもの。

【0037】また、定着液としては下記のものを用いた。

チオ硫酸アンモニウム	2.00.0 g
硫酸ナトリウム(無水)	2.0.0 g
硝酸	8.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.1 g
硫酸アルミニウム	1.5.0 g
硫酸	2.0 g
氷酢酸	2.2.0 g
水を加えて	1.0 l

10 (pHは4.2に調整する)

【0038】次に、この様にして調製した現像液(A)～(D)についてそれぞれ以下の実験を行った。現像液2.2 lをローラ搬送型の自動現像機中に入れ、ポリエチレンテレフタレートフィルムに塩臭化銀(塩化銀9.5モル%)乳剤層を有する黑白写真フィルム(銀量4.5g/m²)と沃臭化銀(沃化銀1モル%)乳剤層を有する黑白写真フィルム(銀量6.0g/m²)を9:1の割合で各々が20%の面積を黒化するように処理した。現像温度は38℃、現像時間は20秒で行い、大全紙サイズ(20インチ×24インチ)1枚現像することに現像液を100mlの割合で自動的に補充した。1日に大全紙サイズのフィルム100枚を5時間にわたって処理した。この処理操作を1週間続けておこない、フィルムに付着するスラッジで○、△、×の評価を行った。○印は良好なもの、△印はやや汚れるもの、×印はかなり汚れるものである。

【0039】これと同時に定着性能について、特に沃臭化銀乳剤層を有するフィルムで調べ、まったく異常のないものを○、僅かに定着不良のみられるものを△、はっきりと定着不良になるものを×とした。これらの結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

現像液	スラッジ防止性能	定着性能
(A)	×	○
(B)	○	×
(C)	○	×
(D)	○	○

【0041】実施例2

表4に示すとおり化2及びジスルフィド化合物を用いて(E)～(L)の現像液を作った。添加量は化2の例示化合物を300mg、ジスルフィド化合物を100mgとした。評価方法については実施例1と同じである。これらの結果を表4に示す。

【0042】

【表4】

現像液	例示化合物化2	ジスルフィド化合物	スラッジ防止性能	定着性能
E	I-1	II-6	○	○
F	I-2	II-4	○	○
G	I-4	II-1	○	○
H	I-4	II-2	○	○
I	I-4	II-7	○	○
J	I-6	II-4	○	○
K	I-7	II-1	○	○
L	I-7	II-3	○	○

【0043】表3、表4が示すように化3の化合物とジスルフィド化合物を組み合せた現像液はスラッジ防止性能が良く、かつ定着不良を発生させないものであることが分かる。

【0044】

【発明の効果】本発明は、亜硫酸塩のようなハロゲン化銀の溶剤を含む現像液で生じる銀スラッジを、化2の化合物及びジスルフィド化合物をそれぞれ組み合せて使用することにより極めて良好に防止でき、かつ定着性能を悪化させることがない。

THIS PAGE BLANK (USTR) 01